



⑬ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 14 885 A 1**

⑤ Int. Cl. 5:
A 62 D 3/00
E 21 B 43/34
B 01 D 46/30
B 08 B 9/00
B 01 D 53/02
B 09 B 3/00

⑲ Aktenzeichen: P 42 14 885.5
⑳ Anmeldetag: 7. 5. 92
㉑ Offenlegungstag: 11. 11. 93

DE 42 14 885 A 1

⑦ Anmelder:
Preussag Anlagenbau GmbH, 30625 Hannover, DE

⑧ Erfinder:
Menz, Dieter, Dr.-Ing. Dr., 3014 Laatzen, DE; Ujma, ..
Dr.-Ing. Dr., 3155 Edemissen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤ Verfahren und Vorrichtung zum Entfernen von Quecksilber von inneren Rohrflächen

⑤ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von Quecksilber von inneren Rohrflächen, insbesondere von demontierten Gastransportleitungen und eine hierfür geeignete Vorrichtung. Bei der Förderung von Erdgas kann Quecksilber in Konzentrationen bis zu einigen 100 Mikrogramm pro Nm³ enthalten sein. Dieses Quecksilber kontaminiert die Innenwandung der Transportrohre. Diese Kontamination wird durch Erwärmung der kontaminierten Flächen bis zu einer weitgehenden Verdampfung des Quecksilbers unter Durchleiten eines Gases entfernt. Nach Abtrennen der Quecksilberdämpfe aus dem Gas wird dieses wieder durch das Transportrohr geleitet.

DE 42 14 885 A 1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Entfernen von Quecksilber von inneren Rohrflächen, insbesondere von demontierten Gastransportleitungen und auf eine hierfür geeignete Vorrichtung. Derartige Gastransportleitungen bestehen überwiegend aus Stahlrohren, aber es kommen auch Gasleitungsrohre aus Kunststoff vor. Nach der Erfindung können ferner in ähnlicher Weise auch Rohre oder Röhren aus Glas behandelt werden, an deren inneren Flächen Quecksilber vorhanden ist.

Bei der Förderung von Erdgas, insbesondere aus dem Zechstein und dem Rotliegenden ist Quecksilber in Konzentrationen bis zu einigen 100 Mikrogramm pro Nm^3 nachgewiesen worden. Sofern keine Maßnahmen zur Entfernung des Quecksilbers an den Fördersonden oder Betriebsstationen durchgeführt werden, findet eine Kondensation an den Innenwandungen der Rohre statt. Die Kontamination mit Quecksilber erstreckt sich nachweislich über weite Transportstrecken. Bei Sanierungsmaßnahmen der Gasleitungen dürften die ausgebauten Rohre infolge ihrer hohen Quecksilberkontamination ohne vorherige Dekontamination nicht der Verschrottung zugeführt werden.

Versuche zur Dekontamination von Rohrabschnitten aus Stahl durch mechanische Hilfsmittel, wie Kratzen und Bürsten, haben sich als unzureichend erwiesen, da das Quecksilber sich auch in Poren bis zu Eindringtiefen von 1 bis 2 mm befindet. Untersuchungen der Restkontamination der Rohrwandung durch abrasive Maßnahmen haben bestätigt, daß in der Regel mindestens ein Millimeter des Stahls mechanisch abgetragen werden müßte, um eine hinreichende Dekontamination zu erzielen.

Chemische Verfahren zur Entfernung von Quecksilber erfordern eine zusätzliche und meist aufwendige Aufbereitung der Behandlungsflüssigkeiten.

In DE 29 11 994 A1 wird als Stand der Technik ein Abtrennen von Quecksilber von Feststoffen bei einer Temperatur über den Siedepunkt des Quecksilbers in einer Vakuumdestillieranlage mit anschließender Kondensierung des Quecksilberdampfes in einer Kühlfalle beschrieben, das auch nach einer Behandlungszeit von über 24 Stunden noch keinen befriedigende Dekontamination der Feststoffe ergibt. Eine Verbesserung soll dadurch erreicht werden, daß ein inertes Gas mit variierendem Druck in eine Kammer eingeführt wird. Als Feststoffe werden hierbei genannt, Batterien, Thermometer, Leuchtröhren usw. Die Anwendung dieses Verfahrens auf Stahlrohre in Enden von 10 bis über 15 m Länge oder auch auf zerkleinerte Stahlrohre ist wegen der großen Menge des kontaminierten Materials und wegen der hierfür erforderlichen großen Behandlungskammern nicht möglich.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, von den Innenseiten demontierter Rohre und eventuell Armaturen, insbesondere von Gastransportleitungen, Quecksilber zu entfernen und das Quecksilber in einer die Umwelt nicht beeinträchtigenden Weise zu sammeln.

Diese Aufgabe wird nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 und mit der Vorrichtung nach Anspruch 11 gelöst. Die Unteransprüche geben bevorzugte Ausführungen an.

Nach der Erfindung bildet das an seinen Enden zwischen Verschlussmitteln eingespannte Rohr selbst den Reaktor zur Entfernung des Quecksilbers. Außerdem nutzt die Erfindung die Eigenschaft des Quecksilbers

aus, schon bei Temperaturen unterhalb des bei etwa 357°C liegenden Siedepunktes zu verdampfen. Die Verdampfung kann durch einen Unterdruck im Rohr begünstigt werden, so daß auf diese Weise beispielsweise auch Kunststoffrohre bei Temperaturen zwischen 100 und 200°C in genügendem Maße dekontaminiert werden können.

Versuche zur thermischen Behandlung von kontaminierten Oberflächen von Stahlrohren, die auf ganzer Länge in einer Wärmekammer gleichmäßig erwärmt worden waren, zeigten überraschend, daß trotz der oben beschriebenen großen Eindringtiefe in Poren das Quecksilber schon bei Temperaturen um 200°C bei normalem Druck in verhältnismäßig kurzer Zeit aus den Poren quantitativ ausgetrieben wird.

Nach der Erfindung kann die Erwärmung von einem oder mehreren Rohren beispielsweise in einer Wärmekammer erfolgen. Jedes Rohr ist an seinen beiden Seiten dicht mit einer Leitung für ein Trägergas verbunden, das das Rohr kontinuierlich in konstanter Richtung durchströmt, und in wenigstens einer Kühlfalle wird der mitgenommene Quecksilberdampf kondensiert und von dem Trägergas abgetrennt.

In einer bevorzugten Ausführung wird das Rohr ringförmig von außen wenigstens einmal erwärmt, wobei die Erwärmungszone in Richtung der Gasströmung relativ entlang dem Rohr bewegt wird. Eine bevorzugte Erwärmung von Stahlrohren erfolgt mittels Induktionsbeheizung. Dabei können eine oder mehrere Induktionsschleifen einmal oder mehrfach entlang dem zwischen einer Gaszuleitung und einer Gasableitung eingespannten Rohre bewegt werden. Eine andere bevorzugte Erwärmung der Rohre erfolgt mittels mit Brenngas betriebenen Ringbrennern. Wegen des von der Temperatur abhängigen Partialdampfdruckes wandert das Quecksilber aus der Erwärmungszone in den Bereich vor der relativ zum Rohr bewegten Vorwärmungszone, was durch die Strömung des Trägergases unterstützt wird. Es kann weiter vorgesehen werden, das zu behandelnde Rohr in Richtung des Trägergasstromes geneigt oder abfallend anzuordnen, gegebenenfalls das Rohr sogar in lotrechter Stellung zu behandeln, damit etwa vor der Erwärmungszone kondensierendes Quecksilber in Form von Tropfen abfließen kann. Neben einer Erwärmung von außen durch die Rohrwand hindurch kann es insbesondere bei Kunststoffrohren zweckmäßig sein, auch den Trägergasstrom zu beheizen und so die innere Umfangsfläche des Rohres auch von innen zu beheizen.

Bei Stahlrohren erwies sich nach den ersten Versuchen bereits eine Temperatur von 200°C bei normalem Druck als technisch und wirtschaftlich nutzbar. Bevorzugt wird für Stahlrohre eine Temperatur an der inneren Rohroberfläche zwischen etwa 225°C und 300°C . Den Siedepunkt übersteigende Temperaturen sind jedoch nicht ausgeschlossen. Sie können insbesondere dann auftreten, wenn Rohre unterschiedlicher Wanddicke in derselben Vorrichtung behandelt werden. Die Beheizungstemperatur ist so einzustellen, daß die gewünschte Temperatur an der inneren Wandoberfläche erreicht wird.

Die zu behandelnden Stahlrohre haben Längen von 10 bis über 15 m, die Außendurchmesser betragen etwa 100 bis 150 mm, und die Wanddicken liegen bei etwa 6 bis 9 mm. Bei Rohren mit einem inneren Durchmesser von 93 mm wurde eine gesamte Kontamination bis zu 8,6 g Quecksilber pro m ermittelt. Höhere Werte sind jedoch nicht ausgeschlossen und deutlich niedrigere Werte kommen ebenfalls vor.

Die innere Rohrfläche von Gastransportleitungen aus Stahl ist meist rau und häufig auch rostig. Es ist daher vorteilhaft, vor der Behandlung mittels Erwärmung und Trägergas eine mechanische Reinigung der inneren Rohrwandung, beispielsweise durch Drahtbürsten, vorzunehmen. Bei rostigen Rohren konnten durch eine derartige Behandlung mit dem Rost etwa 20 bis 30% des Quecksilbers der gesamten Kontamination entfernt werden. Hierbei ergab es sich jedoch, daß auch die restliche Kontamination noch so hoch war, daß eine Verschrottung der Stahlrohre und ein Aufschmelzen des Stahls mit Freisetzung des Quecksilbers nicht möglich war.

Weitere Einzelheiten insbesondere auch bezüglich der zu verwendenden Vorrichtungen werden anhand der auf den beigefügten Zeichnungen nur schematisch dargestellten Ausführungsbeispiele beschrieben.

Es zeigen:

Fig. 1 eine Anlage mit geschlossenem Trägergaskreislauf und mit Beheizung durch eine Induktionsspule, Fig. 2 eine Anlage mit offenem Trägergasstrom und einer Erwärmungskammer.

Gemäß Fig. 1 wird ein Rohr 1 zwischen einem Verschlussmittel 2 mit einer Zuleitung 4 für ein Trägergas und einem weiteren Verschlussmittel 3 mit einer Ableitung 5 für das Trägergas fest eingespannt. Das Verschlussmittel 2 ist beispielsweise auf einem Schlitten 8 gelagert, der durch nicht dargestellte hydraulische oder mechanische Mittel auf einem Fundamentrahmen 9 verschiebbar ist, so daß die Verschlussmittel 2, 3 das Rohr fest und dicht einspannen können.

An die Ableitung 5 für das Trägergas, durch welches das dampfförmige Quecksilber aus dem Rohr entfernt wird, schließt eine erste Kühlfalle 6 an, in der das Quecksilber kondensiert. Vorzugsweise wird eine weitere Kühlfalle 11 und ein Aktivkohlefilter 12 nachgeschaltet. Die Trägergasleitung 13 führt dann weiter von einem Sauggebläse 7, welches die Strömung des Trägergases durch das Rohr 1, die Kühlfallen 6, 11 und das Filter 12 bewirkt. Die Gasleitung 13 führt weiter zu einem Pufferbehälter 14 und von hier zu einem Regelventil 15 in der Zuleitung 4 vor dem Verschlussmittel 2. Der Gaskreislauf kann in nicht dargestellter zweckmäßiger Weise dadurch verändert werden, daß z. B. in der Leitung 13 noch ein Verdichter vorgesehen ist und das Trägergas aus einem Druckspeicher dem Regelventil 15 zufließt.

Zur Erwärmung des Rohres 1 ist eine Induktionsspule 10 vorgesehen, die an Führungsschienen 16 entlang dem Rohr bewegbar ist. Die Beheizung des Rohres durch die Induktionsspule 10 erfolgt während der Bewegung in Richtung des Trägergasstromes. Während in diesem Falle die Beheizungseinrichtung, also die Induktionsspule 10 an dem Rohr entlang bewegbar ist, kann umgekehrt auch die Beheizungseinrichtung fest angeordnet sein und das Rohr wird durch die ringförmige Beheizungseinrichtung hindurchgeschoben.

In dem dargestellten Beispiel ist die Vorrichtung mit dem Rohr 1 geneigt angeordnet, so daß das Rohr in Richtung der Gasströmung abfällt, und das Verschlussmittel 3 ist so ausgebildet, daß etwa vor der Erwärmungszone in dem Rohr kondensierendes Quecksilber durch die Trägergasleitung 5 aus dem Rohr 1 zur Kühlfalle 6 abfließen kann. Die dargestellte Vorrichtung kann in der Weise abgewandelt werden, daß die in den Kühlfallen 6 und 11 dem Trägergas und dem Quecksilber entzogene Wärme zur Beheizung des in das Rohr 1 über das Regelventil 15 einzuleitenden Trägergas verwendet wird.

Gemäß Fig. 2 erfolgt eine Beheizung einer Mehrzahl von Rohren 1 in einer Erwärmungskammer 20. Gleichzeitig wird durch die Rohre in der vorher beschriebenen Weise ein Trägergas geleitet, welches das verdampfte Quecksilber zu der Kühlfalle 6 mitnimmt und anschließend durch ein Filter 12 läuft. Bei dieser vereinfachten Trägergasströmung kann als Trägergas Luft oder Stickstoff aus geeigneten Druckbehältern eingesetzt werden, die nach dem Filter 12 in die Atmosphäre entweichen. Ein vereinfachter Trägergasstrom, der gegebenenfalls auch ein Sauggebläse enthalten kann, kann auch bei der Anlage gemäß Fig. 1 eingesetzt werden. Insbesondere bei höheren Temperaturen im Rohr 1 wird als Trägergas ein inertes Gas wie Stickstoff oder Argon bevorzugt.

Die Behandlung von Armaturen wie z. B. Ventilen kann ähnlich wie bei Rohren erfolgen, wobei die Anschlüsse für das Trägergas entsprechend der Form der Armatur zu gestalten sind und auch für die Erwärmung eine geeignete Einrichtung zu wählen ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von Quecksilber von inneren Rohrflächen von insbesondere demontierten Gastransportleitungen, umfassend eine Erwärmung des kontaminierten Materials, gegebenenfalls unter Anwendung von Unterdruck und Abscheiden des Quecksilbers aus einem Gas, das mit dem kontaminierten Material in Verbindung gebracht wurde, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohr an seinen mit Quecksilber kontaminierten inneren Rohrflächen auf eine Temperatur erwärmt wird, bei der, abhängig vom Gasdruck im Rohr, der Partialdampfdruck des Quecksilbers eine weitgehende Verdampfung des an der Oberfläche und in Poren und Rissen der inneren Rohrwand haftenden Quecksilbers bewirkt und das Rohr kontinuierlich von einem Trägergas durchströmt wird, das die Quecksilberdämpfe aus dem Rohr entfernt und aus dem das Quecksilber in einer Kühlfalle abgetrennt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine mechanische Reinigung der inneren Rohrfläche vor der Entfernung des Quecksilbers aus der Rohrwand vorgenommen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohr von außen ringförmig wenigstens einmal erwärmt wird, wobei die Erwärmungszone relativ entlang des Rohres in Richtung der Gasströmung bewegt wird.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Rohr ein Unterdruck hergestellt wird, der eine Verdampfung des Quecksilbers unterstützt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zu dekontaminierende Stahlrohre wenigstens in einer Erwärmungszone auf eine Temperatur der inneren Rohrfläche von mindestens 200°C bis über 300°C erwärmt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Erwärmung des Rohres durch eine oder mehrere das Rohr außen umgebende Induktionsschleifen erfolgt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Erwärmung des Rohres durch einen oder mehrere

mit Brenngas betriebenen Ringbrenner oder ringförmig angeblasene Heißluft erfolgt.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zur zusätzlichen Erwärmung der inneren Rohrflächen 5 erhitztes Trägergas eingesetzt wird.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägergas ein inertes Gas verwendet wird.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägergas im Kreislauf durch zu behandelnde Rohre, über wenigstens eine Kühlfalle und ein Aktivkohlefilter zirkuliert wird.

11. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens zum Entfernen von Quecksilber von inneren Rohrflächen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, gekennzeichnet durch 15

Verschlußmittel (2, 3) zum Verschließen der Enden eines oder mehrerer zu behandelnder Rohre (1), Zu- und Ableitungen (4, 5) für ein Trägergas an den Verschlußmitteln (2, 3), 20

wenigstens eine Kühlfalle (6) zum Kondensieren von Quecksilber im Anschluß an die Ableitung (5) für das Trägergas, 25

ein Sauggebläse (7) zur Bewegung des Trägergases in dem Rohr (1) und der Kühlfalle (6) und durch eine von außen auf das Rohr (1) wirkende Beheizungseinrichtung (10).

12. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Beheizungseinrichtung (10) das Rohr (1) ringförmig umgibt und daß das Rohr (1) und/oder die Beheizungseinrichtung (10) relativ zueinander verschiebbar sind. 30

13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Beheizungseinrichtung (10) eine entlang dem fest eingespannten Rohr (1) bewegbare Induktionsspule (10) ist. 35

14. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Beheizungseinrichtung (10) ein entlang dem fest eingespannten Rohr bewegbarer Brennnerring ist. 40

15. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Beheizungseinrichtung (10) ein entlang dem fest eingespannten Rohr bewegbarer Ring mit Austrittsdüsen für einen Heißgasstrom ist. 45

16. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Verschlußmittel (2, 3) so angeordnet sind, daß das zu behandelnde Rohr 1 in 50 Richtung des Trägergasstromes abfällt.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

55

60

65

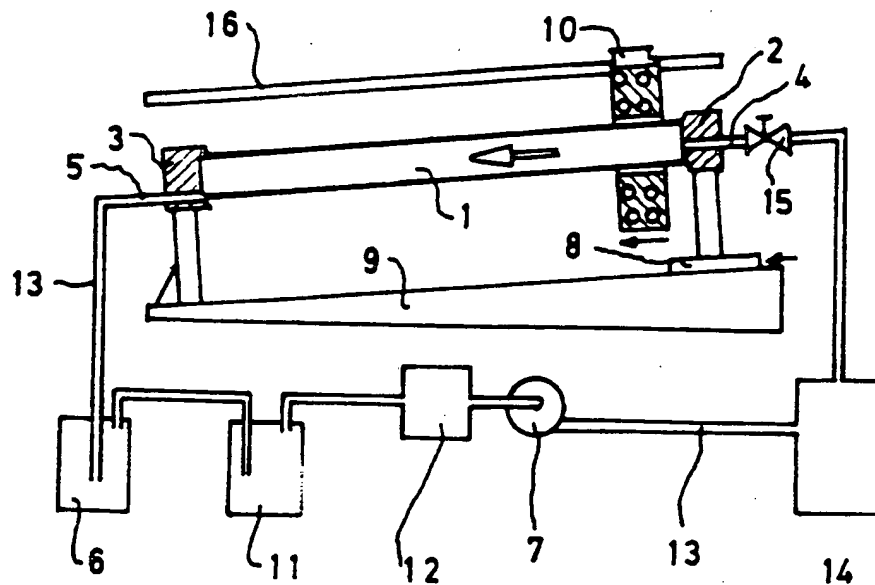


FIG. 1

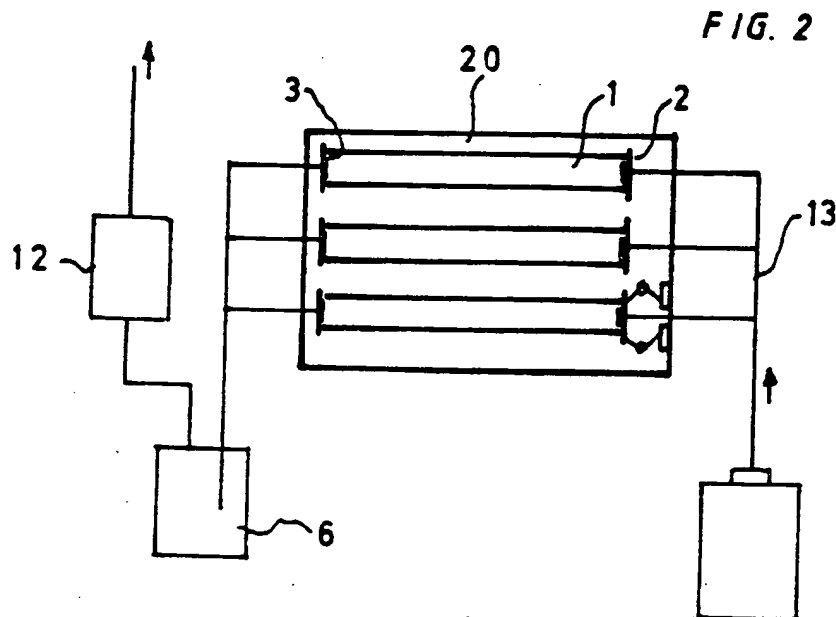


FIG. 2

- Leerseite -